

# 超支化聚合物的合成、性能和应用

邱藤 唐黎明 张晓龙 刘德山

(清华大学化工系和材料科学与工程研究院 北京 100084)

**摘 要** 超支化聚合物以其特殊的分子构造和物理化学性质而在近年来受到广泛关注。本文对超支化聚合物的合成方法进行了总结, 并对其性能和应用作了评述。

**关键词** 超支化聚合物 合成方法 性能 应用

## Synthesis, Properties and Application of Hyperbranched Polymers

QIU Teng, TANG Liming, ZHANG Xiaolong, LIU Deshan

(Department of Chemical Engineering and School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Hyperbranched polymers have attracted significant attention in recent years due to their unique architectures and special chemical and physical properties. In this paper, the synthetic methods, properties and application of these polymers are reviewed.

**Key words** Hyperbranched polymers, Synthesis, Properties, Application

### 1 简介

近年来, 具有特殊分子构造从而具有独特性质的树枝状与超支化聚合物受到了广泛的关注<sup>[1~3]</sup>, 一方面, 与线型聚合物相比, 它们具有大量支化结构, 难以发生分子间缠结, 因此具有良好的溶解性、较低的熔体和溶液粘度以及较低的机械力学性能; 另一方面, 它们具有大量的链端官能团, 因此, 被认为具有高的端基反应活性。

树枝状聚合物是一种具有三维球形结构的高分子, 在其分子中几乎每一个重复单元上都带有一个支化点。一般是以具有  $y$  个 B 官能团的  $B_y$  ( $y \geq 3$ ) 分子为核, 通过逐步反应, 使  $AB_x$  ( $x \geq 2$ ) 分子 (具有一个 A 官能团和  $x$  个 B 官能团, 且 A 和 B 官能团可相互反应) 围绕  $B_y$  核逐层生长来制备的 (图 1)。在理想状态下, 该聚合物的内层重复单元应该完全反应, 分子量呈单分散性。由于其分子构造的独特性, 树枝状聚合物在许多领域具有应用价值, 例如作为助溶剂、催化剂、不可逆分子胶囊等。但是, 树枝状聚合物的合成过程需多次保护与解保护步骤, 难以用作消耗性材料<sup>[4]</sup>。

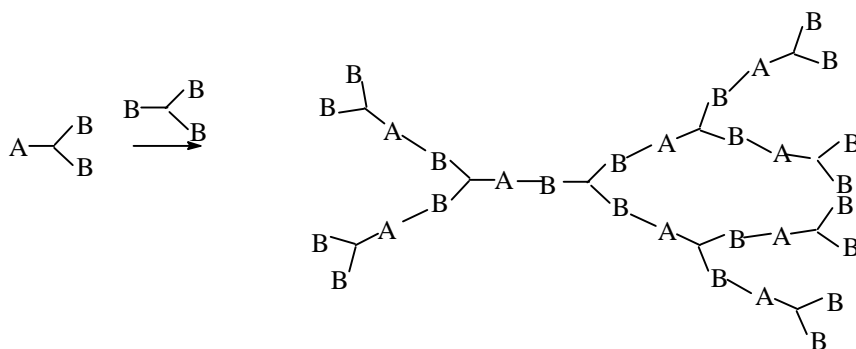


图 1 树枝状聚合物

超支化聚合物可以以  $AB_x$  型单体为原料, 经一步聚合反应合成, 它与树枝状聚合物具有相似的结构。但是由于官能团之间相互反应的统计规律及立体位阻作用, 使得其分子内部仍然存在一定未反应的官能团, 因而具有支化度<sup>[5]</sup>的概念, 支化度 =  $(\sum \text{端基单元} + \sum \text{支化单元}) / (\sum \text{端基单元} + \sum \text{支化单元} + \sum \text{线性单元})$  (图 2)。同时, 其分子结构的规整性较差, 有较宽的分子量分布。研究表明, 对于  $AB_2$  型单体的缩聚物, 其平均支化度的最大值为 0.5, 而分子量分布指数约为数均聚合度的  $1/2$ <sup>[6,7]</sup>。

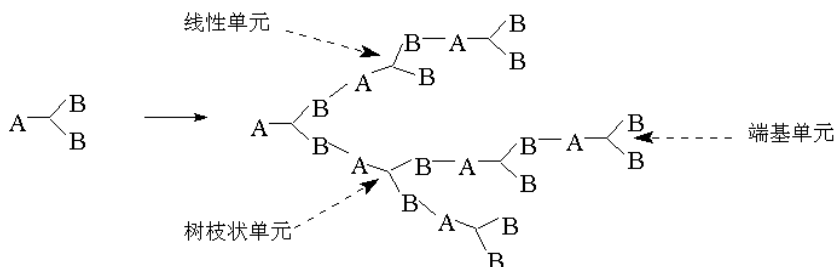


图 2 超出支化聚合物

超支化聚合物的合成可追溯到 1952 年, Flory 从理论上证实  $AB_x$  单体可以通过分子间缩合反应, 合成一种具有三维结构、高度支化的分子而不会发生交联, 并且该分子具有相当多的未反应的 B 官能团。但这一理论在当时未得到重视<sup>[3]</sup>。直到 90 年代初, Kim 等<sup>[9]</sup>报道了超支化聚苯的一步合成之后, 超支化聚合物才真正引起人们的重视, 此后, 新型超支化聚合物的合成、性质和应用研究日趋活跃<sup>[1~3]</sup>。

## 2 合成与性能

### 2.1 缩聚法

超支化聚合物最常用的合成方法是 Flory 提出的  $AB_x$  单体缩聚法<sup>[1]</sup>。一般情况下, 对于  $AB_x$  单体, 为了获得高分子量的产品, A 官能团与 B 官能团在催化剂存在或经过活化后应该具有足够高的相互反应性, 同时发生环化等副反应的几率要低<sup>[8]</sup>。以超支化聚酯的合成为例, Hawker 等<sup>[10]</sup>以 4, 4'-二(4'-羟基)戊酸酯为单体, 利用酯基与羟基的熔融缩聚反应制备出一种芳脂型超支化聚酯 (图 3), 并通过  $C^{13}$  标定的方法发现, 在缩聚反应中, 发生环化的 A 官能团 (酯基) 不到 5%, 说明分子间成环的几率是很低的。

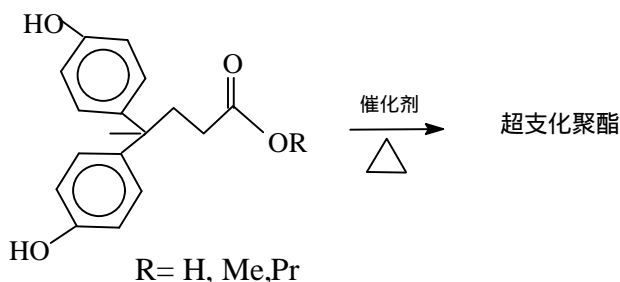


图 3 超支化聚酯的合成

Frey<sup>[11]</sup>, Müller 等<sup>[12]</sup>通过理论计算和实验证明了核-稀释/慢加料方法, 即向已有一定浓度的  $B_y$  核的反应体系中缓慢加入  $AB_2$  单体, 使单体在  $B_y$  体系高度稀释的条件下反应的方法, 可制得

具有一定支化度的分子,并使分子量分布变窄,同时使支化度得到提高和控制。

Turner 等<sup>[13]</sup>考察了超支化聚合物特性粘数与分子量的关系,发现超支化聚合物与树枝状聚合物有一定的差别。超支化聚合物的粘数行为与线型聚合物相类似,随着分子量的增加粘数上升,可以用 Mark-Houwink-Sakurada 公式 $[\eta]=KM^a$ 表征。只不过 $a$ 要低得多,在 0.2~0.44 之间,而一般线型聚合物则在 0.5 以上。但是,树枝状聚合物则在分子量上升到一定值时,粘数出现一最大值,之后随分子量的增加粘数反而下降。超支化聚合物较低的 $a$ 值反映了其结构中不具有长分子链;而与树枝状聚合物的差别则可能是在其合成过程中无规动力学增长过程的结果。

Hawker 等<sup>[14]</sup>通过对一系列具有不同链端官能团及不同支化度的聚(醚-酮)的研究,发现对同种单体,超支化聚合物的热性质与分子构造(支化度)无关,而主要由链端官能团的极性所决定;同时,溶解性也在很大程度上决定于链端官能团的性质。通过改变链端官能团,可以分别得到能溶于水或正己烷的超支化聚(醚-酮),其水溶性衍生物在溶液中可表现出微胶束的性质。

目前,已经有大量的有关新型超支化聚合物合成及性能的研究<sup>[1~3]</sup>,所报道的超支化聚合物种类繁多,主要包括聚苯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚乙二醇、聚醚等,有可能取代树枝状聚合物,在涂料、功能膜材料、聚合物加工助剂、药物缓释剂、高分子催化剂等方面得到开发和应用。

比如,利用超支化聚合物表面具有的大量官能团,Müller 等<sup>[15]</sup>以 3,5-二(五氟苯氧基)苯酚为单体,在小粒径金属钠的存在下合成了超支化聚合物。该聚合物表面含有大量氟官能团,还可以通过化学修饰的方法将氟代烷基引入超支化聚合物末端,从而获得含大量氟原子的球形分子。这种材料有望结合超支化聚合物与氟原子的优点而可以用作包括润滑剂和涂料等需要低内聚能的材料。Hult 等<sup>[16]</sup>用端羟基超支化聚酯与甲基丙烯酸酐反应,合成了可辐射交联的超支化聚酯。一定条件下固化交联的热塑性树脂可作为超支化聚合物的潜在用途之一。

考虑到超支化聚合物缺乏结晶性的特点,Hawker 等<sup>[17]</sup>用一系列含有不同长度线性聚乙二醇低聚物单元的 3,5-苯甲酸二烷基酯在催化条件下进行本体聚合,合成了聚乙二醇类超支化聚合物。这种聚合物与一般线型聚乙二醇分子相比,明显缺乏结晶性,可以用于新型聚电解质的材料设计,从而克服晶区存在对材料的影响,提高了离子电导率。

Malmström 等<sup>[18]</sup>以 2,2-二羟甲基丙酸(bis-MPA)为单体,以三羟甲基丙烷为核合成超支化聚酯,通过不同的封端反应,合成了具有相同骨架而不同末端官能团的一系列超支化聚合物,经双介电松弛、差示扫描量热及动态力学分析发现,除了玻璃化转变( $\alpha$ 过程)外,以酯基为末端官能团的聚合物还有一个次级玻璃化转变( $\beta$ );而羟基终端的超支化聚合物除 $\alpha$ , $\beta$ 过程外,还在低温区表现出一个来源于羟基运动的 $\gamma$ 相转变。但总的来说它们的松弛应力普遍比其线性同系物要低。 $\beta$ 过程的活化能按端基为羟基、乙酯、苯酯的顺序递增,表明苯酯终端的聚合物链运动所受限制最大。bis-MPA 熔融缩聚所得的脂肪类聚酯有望成为具有良好成膜性和加工性能的涂料。

Turner 等<sup>[19]</sup>研究了分别以酚基和乙酰氧苯基为终端的超支化聚酯与线性聚合物如聚碳酸酯等的共混行为。研究表明,全芳香超支化聚酯与聚碳酸酯共混产物与原聚碳酸酯相比,拉伸和

压缩模量都有所上升,但断裂伸长率和韧性则下降。Kricheldorf 等<sup>[20]</sup>通过硅烷化的 3,5-二乙酰乙酰苯甲酸和两种含介晶单元的双官能团单体共聚,在一定配比下合成了具有液晶相的共聚物,并通过支化单元对液晶相稳定性影响的研究,发现超支化结构的引入,不利于液晶相的稳定,但降低了结晶度、熔融温度和熔体粘度,虽然不利于高强工程材料,但有利于和低熔点材料共混以调节热稳定性。超支化结构可以增加相容性和界面间的相互作用,可望成为线性聚合物的调节剂。

Wooley 等<sup>[21]</sup>以 3,5-二羟基苯甲酸为原料,制得了具有相同的分子组成、分子量及末端官能团数,分别具有树枝状、线性和超支化结构的聚酯。研究表明,分子结构对热失重温度及玻璃化转变温度无明显的影响;在溶解性与粘度方面,超支化聚合物与树枝状聚合物相似,都有比线性聚合物大的溶解性和低的粘度;在化学反应活性方面(以催化加氢反应为例),超支化聚合物则与同样具有大量官能团的同种线性聚合物极为相似,而树枝状聚合物由于其规整的球形结构和几乎全分散在其球形表面的官能团而表现出更高的反应性。因此,超支化聚合物虽然有望在加工助剂及助溶剂等方面取代树枝状聚合物,但在涉及到反应性方面(相转移试剂,精细化学纳米反应器),超支化聚合物与树枝状聚合物还有一定差距。

以上超支化聚合物的合成多用  $AB_2$  型单体。近年来对将  $AB_x$  ( $x > 2$ ) 型单体应用于超支化聚合物的合成研究也有较多报道,颜德岳等对  $AB_x$  ( $x = 2$ ) 单体缩聚反应动力学进行了研究<sup>[22]</sup>。

## 2.2 自缩合乙烯基聚合 (SCVP)

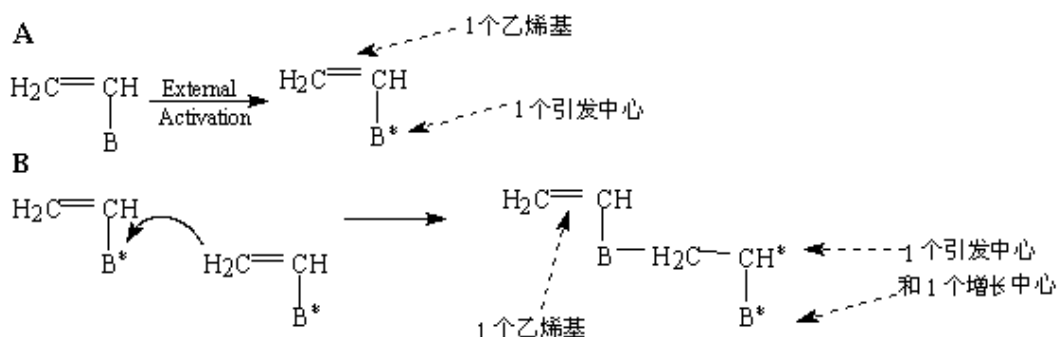


图 4 自缩合乙烯基聚合的机理

超支化聚合物的另一条主要合成路线是由 Fréchet 等<sup>[23]</sup>在 1995 年提出的自缩合乙烯基聚合 (SCVP)。SCVP 反应所用的单体通式为  $AB$ , 其中 A 为乙烯基, B 经活化后成为  $B^*$  (作为引发中心)。链引发是由  $B^*$  向另一单体的双键加成, 形成具有两个活性基团 ( $B^*$ , 引发中心;  $A^*$ , 增长中心) 和一个双键的二聚体。每一个  $B^*$  和新生成的  $A^*$  都能与另一个分子的乙烯基以同样的方式反应 (图 5)。由于在聚合过程中消耗乙烯基, 同时又表现出典型的缩聚反应的特征, 因此这种反应被命名为自缩合乙烯基聚合。原则上, SCVP 可应用于各种类型的乙烯基聚合, 包括阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、原子转移聚合、基团转移聚合等, 这取决于 B 基团的性质和其活化的类型。若 B 可以被路易斯酸活化以产生缺电子引发单元, 该引发单元就可以与 A 通过活性碳阳离子机理反应。

Fréchet<sup>[23]</sup>利用此概念实现了苯乙烯类单体 3-(1-氯乙基)-乙烯基苯的聚合反应, 得到了超

支化结构的聚合物（图 5）。在该反应中，苯乙烯的双键与被  $\text{SnCl}_4$  活化的 1-氯乙基苯聚合。聚合过程包括活性阳离子和休眠基团（卤代苯及路易斯酸）的快速转换。为了获得较为规整的低分散度聚合物，在体系中加入丁基溴化铵以降低活性离子对的寿命。由于活性单体  $\text{AB}_x$  本身就是混合物，在增长过程中大量活性位置的存在和活性与休眠基团的快速平衡，使得增长以近于统计规律进行，最终得到的是高度支化的大分子产物（ $M_n > 100,000$ ）。如果 B 被活化活性自由基，并且可以同 A 反应，则可以按活性自由基聚合机理反应<sup>[24]</sup>。

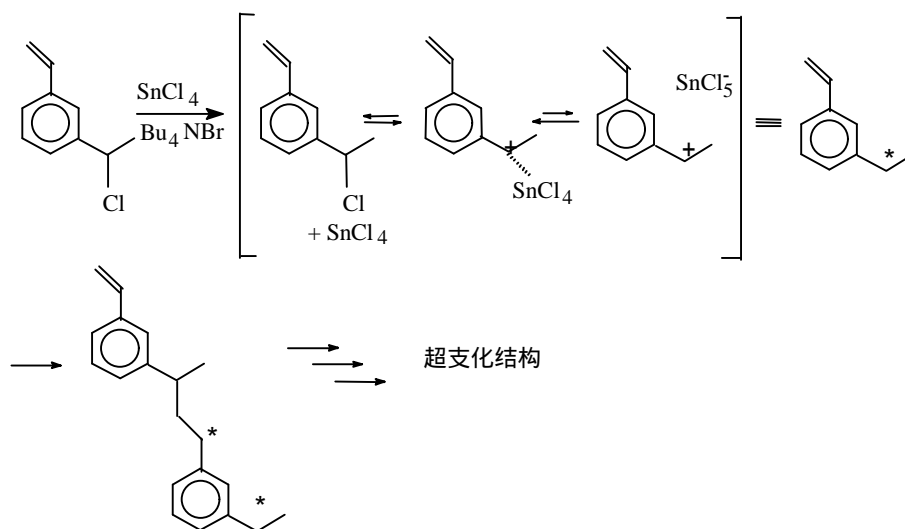


图 5 SCVP 法合成超支化聚合物

在可控自由基聚合方法中，原子转移自由基聚合（ATRP）占有相当重要的地位。Matyjaszewski 等<sup>[25]</sup>在 SCVP 法基础上，对其进行了改进，利用 ATRP 法合成了超支化聚合物，并对其反应条件和影响因素作了研究。乙烯基单体通过 ATRP 法聚合可以得到结构较为精细的超支化聚合物（ $\text{DP} = \Delta[M]/[I]_0$ ， $M_w/M_n < 1.5$ ），其单体包括苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及丙烯腈等，最常用的是乙烯基苄氯；而对于引发剂的要求仅是其必须带有一个活化的卤素基团，而且这个活化的卤素基团必须与一个可以稳定所产生的活性自由基的基团相连，如卤代苯、 $\alpha$ -卤代酮（酯）、 $\alpha$ -卤代腈等。颜德岳等使用 ATRP 法实现了（4-氯甲基）苯乙烯（CMS）和 *N*-环己基马来酰亚胺（NCMI）的共聚，合成了耐热的超支化共聚物。该聚合物可以作为高分子引发剂用于苯乙烯的溶液聚合，以实现 ATRP 法合成聚（CMS-co-NCMI）/聚苯乙烯嵌段共聚物<sup>[26]</sup>。

从所得到的产物来看，SCVP 与  $\text{AB}_2$  单体缩聚主要存在两方面的不同，第一，产物的官能团可表示为  $\text{A}_n\text{B}_2$ ，其中  $n$  是重复单元数；第二，产物的骨架结构是全碳而没有其它杂原子<sup>[24]</sup>。其支化度与其增长单元（ $\text{A}^*$ ）与引发单元（ $\text{B}^*$ ）活性有关，令活性比为  $r = k_A/k_B$ （图 6， $k_A$ 、 $k_B$  均为反应的速率常数），在一般一步法合成条件下， $r = 2.59$  时有最大平均支化度值 0.5；而当使用多官能团引发剂并缓慢加入单体使其仅向引发剂上加成时，最大平均支化度可增大到  $2/3$ <sup>[7]</sup>；其分子量分布也与  $r$  值有关，在  $r = k_A/k_B = 1$  时，通过计算可知其分子量多分散指数等于数均聚合度<sup>[6]</sup>。

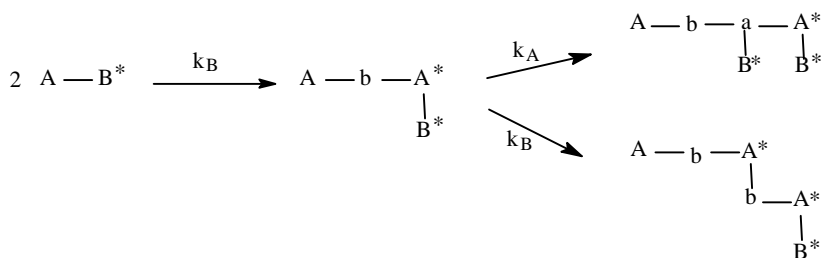


图 6 SCVP 中单体向二聚体加成的可能方式

### 2.3 开环聚合

目前关于开环聚合制备超支化聚合物的例子相对比较少<sup>[1]</sup>。1992 年, Suzuki 等<sup>[27]</sup>报道了环氨基甲酸酯的聚合, 并将其定义为“多支化聚合”, 该反应可以被认为用开环聚合来合成超支化聚合物。颜德岳等<sup>[28]</sup>以三氟化硼为引发剂, 进行了 3-甲基-3-氧杂丁环甲酸的开环聚合反应, 引发剂用量很大时, 也可以得到高度支化的聚合物。

Frèchet 等<sup>[29]</sup>报道了一个被称为质子转移聚合的新的超支化聚合物合成方法, 并将其用于合成新型抗水解环氧树脂或羟基封端的超支化聚合物。这种新的聚合反应的主要特点是, 每增长一步都包含有一个质子转移, 从而活化亲核试剂以实现开环。在该反应中所使用的环氧单体, 其结构特征可以使快速质子转移活化和较慢的环氧亲核开环同时发生。

从概念上来说,  $H-AB_2$  单体 **1** 通过催化剂量的引发剂如氢氧根离子引发, 从而失去一个质子形成活性试剂 **2**。**2** 与另一单体偶联形成二聚体 **3**, 其活性单元在 B 基团上。这一过程与传统的加成和开环聚合反应类似。但是活性二聚体 **3** 并不直接增长, 而是在热力学驱动下与另一单体 **1** 进行质子交换, 产生亲核试剂 **2** 和中性二聚体 **4**。亲核加成和质子交换不断继续进行, 形成聚合物, 并且由于每个增长分子都具有多个活性 B 基团和 1 个  $H-A$  基团, 因而所得到的聚合物具有超支化结构 (图 7)。这种增长方式与其它超支化聚合物的合成方式都不同。而且, 一方面, 开环反应易于在较少空间阻碍的位置上发生; 另一方面, 质子交换的快速动力学过程与环氧开环的慢动力学过程耦合, 再加上酚氧基团的高亲核性, 都使得产物的结构以化学和区域选择性的方式呈现出相当的规整性。

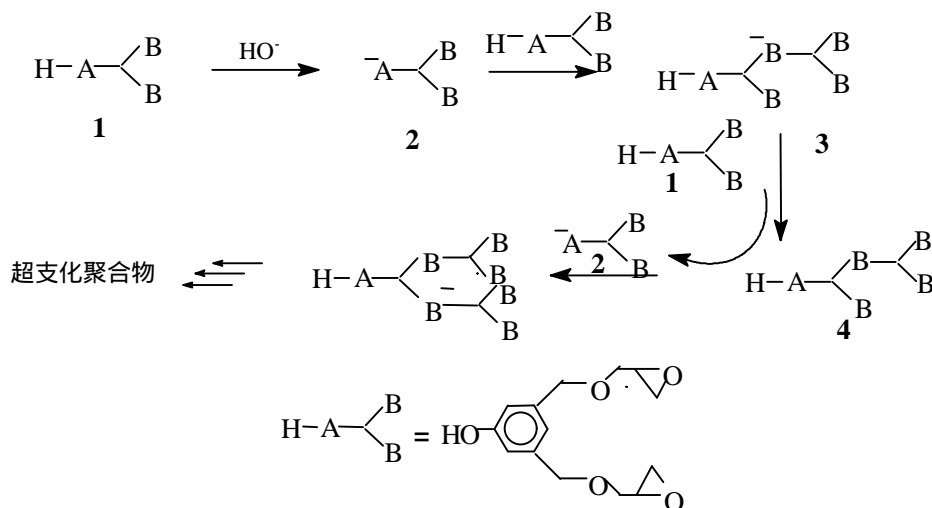


图 7 质子转移聚合的机理

超支化环氧材料可以用于胶粘剂及涂料,同时烷氧基团可以通过进一步化学修饰得到具有大量周边官能团的抗水解材料。

Sunder 等<sup>[30]</sup>则在 Suzuki 等的基础上,提出“开环多支化聚合 (ROMBP)”的方法。该方法的合成路线与 AB<sub>2</sub> 单体缩聚法有一些相似。Sunder 等以缩水甘油为单体,以部分去质子化的三醇为烷氧基引发剂,实现了阴离子聚合,得到了端羟基的脂肪族超支化聚醚 (图 8)。以部分去质子的试剂为引发剂,通过快速阳离子交换平衡以实现阴离子聚合,并可以控制反应中活性基团的浓度,从而使各个增长链端同步增长;而通过慢加单体和使用多官能团引发剂的方法,分子量及其分布和支化度也得到一定控制。在增长步骤中,烷氧基引发剂与环氧的未取代端反应,生成二级烷氧基。而在转移步骤中活性基团与休眠基团通过快速阳离子交换达到动态平衡,使更为稳定和更易反应的初级烷氧基保持在一定浓度。MALDI-TOF (Matrix-assisted laser desorption and ionization time-of-flight) 质谱分析结果表明,对聚合反应条件的严格控制可以极大地减少环化反应的发生,其产物聚合度在 15~83 的范围内,多分散度一般小于 1.25,而支化度提高到 0.53~0.59。

Sunder 等<sup>[31]</sup>利用上述阴离子开环多支化聚合合成了受控链增长型的两亲性超支化丙三醇,这种聚合物具有相当窄的分子量分布 (通常小于 1.3) 和规整的核-壳结构,在作为分子纳米胶囊方面表现出较好的性质。

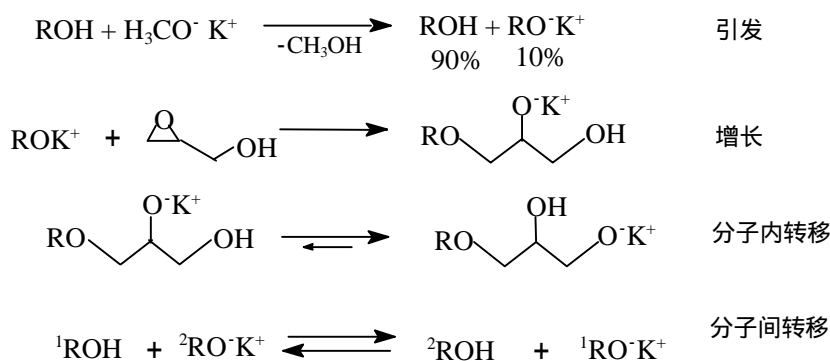


图 8 缩水甘油的阴离子聚合机理

### 3 应用前景与展望

超支化聚合物研究离真正产业化应用还有一定距离。一方面,至今为止的研究主要偏重于新的反应类型的探索及新型聚合物的合成;另一方面,由于超支化聚合物自身的特性和表征手段的缺乏,对其结构和性能还缺乏深入的认识。随着研究工作的开展及认识的不断深化,超支化聚合物将有望因其特殊的分子结构、性质和简单的合成方法而获得广泛的应用。

#### 参考文献

- [1] Kim Y H J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1998,36:1685~1698.
- [2] Malmström E, Hult A. J. M. S.—Rev. Macromol. Chem. Phys., 1997,37(3):555~579.
- [3] 王国建, 颜德岳. 高分子通报, 1999, 2:1~10.
- [4] Fréchet J M J. Science, 1994,263:1710~1715.
- [5] Hawker C J, Lee L, Fréchet J M J. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113:4583~4588.
- [6] Müller A H E, Yan D. Macromolecules, 1997,30:7015~7023.

- [7] Müller A H E, Yan D. *Macromolecules*, 1997, 30:7024~7033
- [8] Aoshima S, Fréchet J M J et al. *Polym. Prep.*, 1995,36(1):531~532.
- [9] Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*, 1992, 25(21):5561~5572.
- [10] Chu F K, Hawker C J et al. *J Polym Sci A: Polym. Chem.*, 1997,35:1627~1633.
- [11] Hanselmann R, Höltzer D, Frey H. *Macromolecules*, 1998,31:3790~3801.
- [12] Radke W, Litvinenko G, Müller A H E. *Macromolecules*, 1998,31:239~248.
- [13] Mourey T H, Turner S R et al. *Macromolecules*, 1992, 25:2401~2406.
- [14] Hawker C J, Chu F. *Macromolecules*, 1996, 29:4370~4380.
- [15] Müller A, Kowalewski T, Wooley K L. *Macromolecules*, 1998,31:776~786.
- [16] Johansson M, Glauser T, Rospo G et al. *J. Appl. Poly. Sci.*, 2000, 75:612~618.
- [17] Hawker C J, Chu F, Pomery P J et al. *Macromolecules*, 1996, 29:3831~3838.
- [18] Malmström E, Hult A, Gedde U W. *Polymer*, 1997,38:4873~4879.
- [19] Massa D J, Shriner K A, Turner S R et al. *Macromolecules*, 1995, 28:3214~3220.
- [20] Kricheldorf H R, Stukenbrock T. *J. Poly. Sci. A: Poly. Chem.*, 1998,36:31~38.
- [21] Wooley K L, Fréchet J M J et al. *Polymer*, 1994, 35:4489~4495
- [22] 周志平, 颜德岳. *高等学校化学学报*, 1999, 20:1978~1981.
- [23] Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I et al. *Science*, 1995, 269:1080~1083.
- [24] Hawker C J, Fréchet J M J et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117:10763~10764.
- [25] Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1996, 29:1079~1081.
- [26] Jiang X L, Zhong Y L, Yan D Y et al. *Polymer Preprints*, 2000, 41(1):474~475.
- [27] Suzuki M, Ii A, Saegusa T. *Polym. Prepr.*, 1992, 25:7071~7072.
- [28] 颜德岳: '99 高分子学术论文报告会, 1999, 上海:19~33.
- [29] Chang H T, Fréchet J M J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999,121:2313~2314.
- [30] Sunder A, Hanselmann R et al. *Macromolecules*, 1999, 32:4240~4246.
- [31] Sunder A, Krämer M, Hanselmann R et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38:3552~3555.
- [32] 陈福泰, 罗运军, 谭惠民. *化工进展*, 2000, 4:33~27.